



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 « F » / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 25 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0213369 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 25 OCT. 2002 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereux 75008 PARIS 422-5 S/002	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B 14193 SL B 31			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet Demande de certificat d'utilité Demande divisionnaire <i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		Cochez l'une des 4 cases suivantes <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) MATERIAU DE BLINDAGE NEUTRONIQUE ET DE MAINTIEN DE LA SOUS-CRITICITE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES APPLICATIONS			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		COGEMA LOGISTICS 1, rue des Hérons 7 8 1 8 2 MONTIGNY LE BRETONNEUX FRANCE française N° de télécopie (facultatif)	
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suit »			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
pag 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 25 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0213369 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 210502
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		LENOIR	
Nom		Sophie	
Prénom		BREVATOME	
Cabinet ou Société		PG 11308 du 07 août 2002	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		3, rue du Docteur Lancereaux	
Adresse	Rue	75 008 PARIS	
	Code postal et ville	FRANCE	
	Pays	01 53 83 94 00 01 45 63 83 33 brevets.patents@brevalex.com	
N° de téléphone (facultatif)		01 53 83 94 00	
N° de télécopie (facultatif)		01 45 63 83 33	
Adresse électronique (facultatif)		brevets.patents@brevalex.com	
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) S. LENOIR		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI C. TRAN	

MATERIAU DE BLINDAGE NEUTRONIQUE ET DE MAINTIEN DE LA
SOUS-CRITICITE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES
APPLICATIONS

5 DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à un
matériau de blindage neutronique et de maintien de la
sous-criticité, ainsi qu'à un procédé de préparation de
10 ce matériau et aux applications dudit matériau.

Le matériau selon l'invention a la
particularité de présenter une remarquable aptitude à
ralentir et à absorber les neutrons, tout en ayant une
densité particulièrement faible.

15 Il est donc susceptible de représenter un
matériau de choix pour la réalisation d'écrans
neutroniques dans des emballages pour le transport,
l'entreposage et/ou le stockage de matières
radioactives, et notamment d'assemblages de
20 combustibles nucléaires neufs, c'est-à-dire non encore
irradiés, comme ceux composés d'oxydes à base de
plutonium, qui sont plus émetteurs de neutrons que de
rayonnements gamma.

25 ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Les matériaux destinés à constituer des
écrans neutroniques dans des emballages pour le
transport, l'entreposage et/ou le stockage de
combustibles nucléaires, doivent présenter un certain
30 nombre de propriétés.

En premier lieu, il convient qu'ils soient capables de ralentir et de capturer très efficacement les neutrons, notamment pour être en mesure de maintenir une sous-criticité au sein de ces emballages, c'est-à-dire d'éviter que les neutrons qui s'y forment ne provoquent une réaction nucléaire en chaîne.

Ils doivent également présenter une bonne tenue au vieillissement à des températures relativement élevées car la présence de combustibles nucléaires dans les emballages génère des températures importantes (de l'ordre de 150°C en conditions normales de transport).

Ils doivent aussi avoir une conductivité thermique faible, mais néanmoins suffisante pour être capables d'évacuer la chaleur dégagée par les combustibles nucléaires au sein des emballages.

Ils doivent encore avoir une bonne tenue au feu, ce qui suppose qu'ils soient auto-extinguibles, c'est-à-dire qu'ils cessent de brûler sitôt que les flammes sont éteintes.

Enfin, il est souhaitable que ces matériaux aient une densité relativement peu élevée de façon à ce que leur présence dans les emballages contribue le moins possible à alourdir ces derniers.

Pour que des matériaux soient aptes à ralentir et à capturer les neutrons, il convient qu'ils soient fortement hydrogénés et qu'ils renferment un composé inorganique, par exemple à base de bore, propre à assurer la capture des neutrons.

Ainsi, par exemple :

— FR-A-2 546 331 [1] propose un matériau de blindage neutronique qui comprend des billes de poly-

éthylène ou de polypropylène retenues dans un liant
composé d'une résine polyester ou d'un ciment
alumineux, d'un hydrate stable tel que du trihydrate
d'alumine, et d'un composé boré (colémanite ou carbure
5 de bore).

- EP-A-0 628 968 [2] décrit un matériau de
blindage neutronique obtenu à partir d'un mélange entre
une résine thermodurcissable et une charge inorganique
de haute densité. La résine thermodurcissable peut être
10 une résine phénol, époxy, crésol, xylène, urée ou
encore polyester insaturé, tandis que la charge
inorganique peut être un métal lourd (plomb, tungstène,
...), un lanthanide (europium, gadolinium, ...) ou de
l'uranium.

15 - GB-A-1 049 890 [3] décrit des articles
moulés et des revêtements de protection neutronique qui
sont obtenus à partir d'un mélange copolymérisable d'un
polyester insaturé et d'un monomère éthylénique, dans
lequel, soit la partie acide du polyester est en partie
20 dérivée de l'acide borique, soit le monomère
éthylénique est en partie un ester d'acide borique,
soit encore le polyester insaturé et/ou le monomère
éthylénique contiennent de l'hydrure de bore ou du
chlorure de bore.

25 Ces matériaux ne donnent pas entièrement
satisfaction. En particulier, ils présentent une tenue
au vieillissement thermique insuffisante en raison de
la nature des polymères hydrogénés qui les constituent,
et leur densité est trop élevée.

30 Ainsi, par exemple, le matériau décrit dans
EP-A-0 628 968 présente une densité au moins égale à 2.

EXPOSE DE L'INVENTION

Dans le cadre de ses travaux de recherche, la Demanderesse a été amenée à développer un matériau qui allie d'excellentes propriétés de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité, avec une auto-extinguibilité et des propriétés thermiques très satisfaisantes, notamment en termes de tenue au vieillissement thermique.

Ce matériau comprend une matrice à base d'une résine vinylester telle qu'une résine de type novolaque, dans laquelle sont dispersés, d'une part, un composé inorganique hydrogéné apte à ralentir les neutrons comme l'hydrate d'alumine, et, d'autre part, un composé inorganique de bore capable de les capturer comme le borate de zinc.

Ses propriétés remarquables s'expliquent notamment par le fait que les résines vinylester, outre d'être riches en hydrogène et, partant, d'être aptes à ralentir très efficacement les neutrons, ont une conductivité thermique peu élevée, doublée d'une excellente stabilité thermique.

Cependant, il présente une densité au moins égale à 1,6 et qui est généralement comprise entre 1,65 et 1,9.

Les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir un matériau qui, tout en présentant des propriétés comparables à celles de ce matériau à base d'une résine vinylester, ait une densité plus faible que lui.

Ce but est atteint par l'invention qui propose un matériau de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité, lequel matériau comprend une matrice à base d'une résine vinylester, au moins un
5 polyamide et une charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons.

Les Inventeurs ont, en effet, constaté qu'en incorporant, dans une matrice à base d'une résine vinylester, un composé choisi dans la famille des
10 polyamides - dont la plupart des représentants présentent à la fois une teneur relativement haute en hydrogène, une faible densité (de l'ordre de 1 à 1,2 selon les polyamides) et une température de fusion élevée -, conjointement avec une charge inorganique
15 capable de ralentir et d'absorber les neutrons, il est possible d'obtenir un matériau qui présente des propriétés tout aussi intéressantes que celles dudit matériau à base d'une résine vinylester, voire supérieures en termes de blindage neutronique et de
20 maintien de la sous-criticité, mais dont la densité se situe entre 1,3 et 1,6.

Au sens de la présente invention, le terme "polyamide" désigne aussi bien un homopolyamide issu de la réaction entre des groupes amine et acide
25 appartenant à une même molécule, qu'un copolyamide résultant de la réaction entre des groupes amine et acide appartenant à des molécules différentes.

Conformément à l'invention, le polyamide peut être aussi bien un polyamide aliphatique, semi-
30 aromatique qu'aromatique.

Toutefois, on préfère utiliser un polyamide aliphatique, les polyamides aliphatiques étant, en effet, plus riches en hydrogène que les polyamides semi-aromatiques et aromatiques et, partant, plus à même de contribuer au ralentissement des neutrons par le matériau.

De préférence, le polyamide est choisi dans le groupe constitué par les polyamides 11 ($C_{11}H_{21}ON$), les polyamides 12 ($C_{12}H_{23}ON$) et les polyamides 6-12 ($C_{12}H_{22}O_2N_2$), qui présentent une densité respectivement égale à 1,04, 1,02 et 1,07 et une température de fusion respectivement égale à 187, 178 et 212°C.

Ces polyamides sont disponibles sous forme de poudres de différentes granulométries, par exemple auprès de la société ATOFINA qui les commercialise sous les marques Rilsan® D (polyamide 11) et Orgasol® (polyamides 6, 12, 6-12).

Aussi, selon l'invention, le choix du polyamide est non seulement guidé par sa composition chimique (celle-ci conditionnant sa teneur en hydrogène), sa densité et sa température de fusion, mais également par sa granulométrie en fonction des conditions de mise en œuvre du matériau, et notamment de la viscosité que l'on souhaite conférer à ce matériau avant polymérisation de la résine vinylester.

Ainsi, par exemple, les polyamides Rilsan® D80, qui se présentent sous la forme de poudres fines ($\varnothing = 75-85 \mu m$) permettent d'obtenir des mélanges de viscosité plus faible que ceux obtenus en utilisant les Orgasol®, qui, eux, sont des poudres ultrafines ($\varnothing = 5-$

60 μ m), et qui sont donc plus faciles à couler dans un moule.

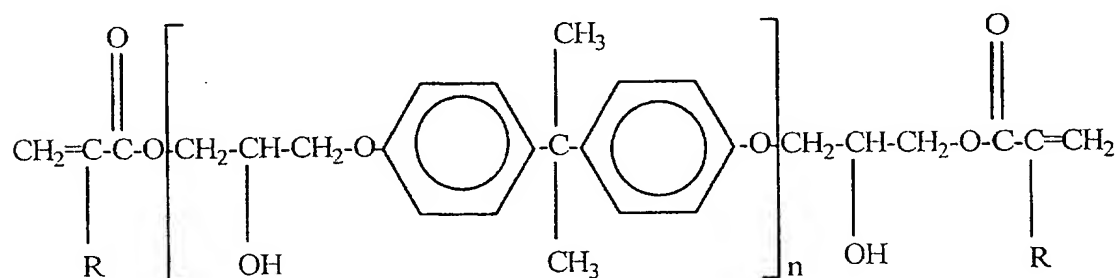
La résine vinylester entrant dans la constitution du matériau peut être de différents types.

5 De préférence, on utilise une résine vinylester résultant de la réaction d'addition d'un acide carboxylique avec une résine époxyde.

Cet acide carboxylique peut notamment être l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, ce dernier
10 étant préféré, puisque plus riche en hydrogène, tandis que la résine époxyde peut présenter un motif macromoléculaire de type bisphénol A ou de type novolaque.

Ainsi, la résine vinylester est
15 préférentiellement choisie dans le groupe constitué par les résines époxyacrylates et époxyméthacrylates de type bisphénol A, les résines époxyacrylates et méthacrylates de type novolaque et les résines époxyacrylates et époxyméthacrylates à base de
20 bisphénol A halogénées.

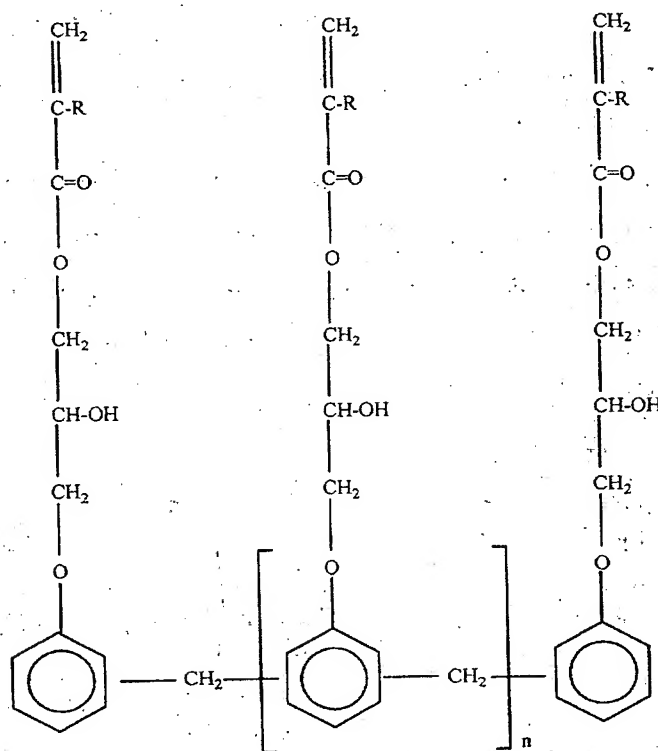
Les résines époxyacrylates et époxyméthacrylates de type bisphénol A répondent à la formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

Les résines époxyacrylates ou époxy-méthacrylates de type novolaque répondent à la formule (II) suivante :



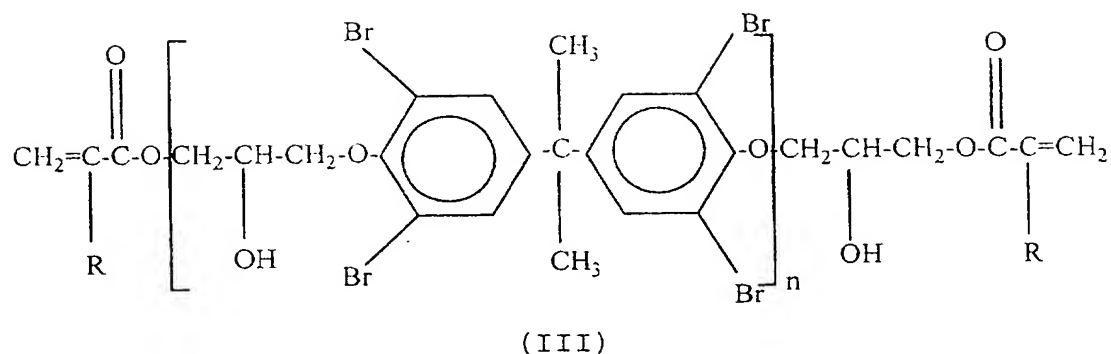
(II)

10

dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

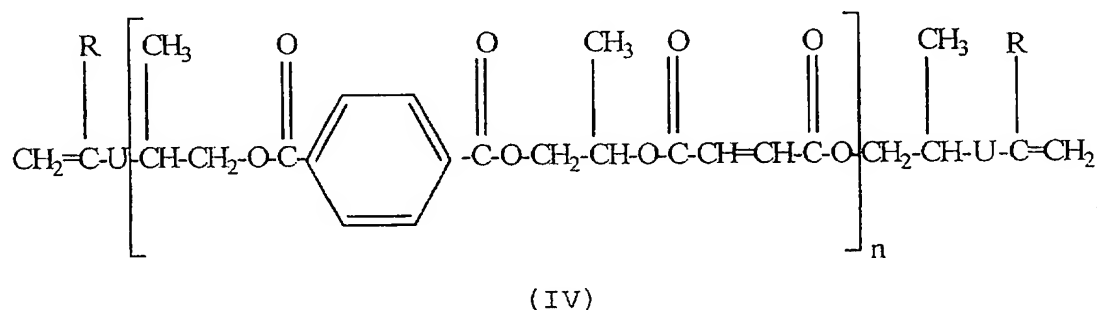
Quant aux résines époxyacrylates ou époxy-méthacrylates à base de bisphénol A halogénées, elles répondent, par exemple, à la formule (III) suivante :

15



5 dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un
groupe méthyle.

En variante, on peut également utiliser, dans un matériau selon l'invention, une résine vinylester non époxy, obtenue à partir d'un polyester isophtalique et d'un uréthane et répondant, par
10 exemple, à la formule (IV) suivante :



15 dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un
groupe méthyle, tandis que U représente un groupe
uréthane.

De préférence, la résine vinylester est une
résine époxyacrylate ou époxyméthacrylate de type
20 novolaque.

Conformément à l'invention, le matériau comprend également une charge inorganique qui est capable de ralentir et d'absorber les neutrons.

5 Cette charge inorganique comprend, de préférence, au moins un composé inorganique hydrogéné et au moins un composé inorganique de bore.

Avantageusement, le composé inorganique hydrogéné est choisi dans le groupe constitué par les hydrates d'alumine et l'hydroxyde de magnésium
10 $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, tandis que le composé inorganique de bore est choisi dans le groupe constitué par l'acide borique (H_3BO_3) , la colémanite $(\text{Ca}_2\text{O}_{14}\text{B}_6\text{H}_{10})$, les borates de zinc $(\text{Zn}_2\text{O}_{14,5}\text{H}_7\text{B}_6)$, $\text{Zn}_4\text{O}_8\text{B}_2\text{H}_2$, $\text{Zn}_2\text{O}_{11}\text{B}_6$, le carbure de bore (B_4C) , le nitrure de bore (BN) et l'oxyde de bore
15 (B_2O_3) .

De préférence, le composé inorganique hydrogéné est l'hydrate d'alumine de formule Al_2O_3 , tandis que le composé inorganique de bore est le borate de zinc de formule $\text{Zn}_2\text{O}_{14,5}\text{H}_7\text{B}_6$ ou le carbure de bore.

20 Le matériau selon l'invention peut comprendre de plus un agent anti-retrait comme un poly(acétate de vinyle) propre à éviter qu'il ne se rétracte lors de la polymérisation de la résine vinylester.

25 Il peut encore comprendre une charge organique hydrogénée telle que la mélamine, pour renforcer ses propriétés d'auto-extinguibilité.

Conformément à l'invention, la quantité de composé inorganique hydrogéné est choisie de sorte que,
30 compte tenu des quantités d'hydrogène également apportées par la résine vinylester et le polyamide, le

matériau présente, de préférence, une concentration atomique en hydrogène comprise entre environ $4,5.10^{22}$ et $6,5.10^{22}$ at/cm³.

5 De manière similaire, la quantité de composé inorganique de bore est choisie de sorte que le matériau présente, de préférence, une concentration atomique en bore comprise entre environ 8.10^{20} et 3.10^{21} at/cm³.

10 Des matériaux très satisfaisants ont été obtenus à partir de mélanges dans lesquels la résine vinylester et le polyamide représentent respectivement de 30 à 45% et de 10 à 30% en masse de la masse totale constituée par cette résine, ce polyamide et la charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les
15 neutrons.

Le matériau selon l'invention peut être préparé par durcissement d'un mélange renfermant ses différents constituants, ce durcissement résultant de la polymérisation de la résine vinylester.

20 Aussi, l'invention a également pour objet un procédé de préparation de ce matériau, qui comprend les étapes suivantes :

- mélanger la résine vinylester, le polyamide, la charge inorganique capable de ralentir et
25 d'absorber les neutrons, avec au moins un accélérateur de polymérisation de la résine,

- ajouter à ce mélange au moins un catalyseur de polymérisation de la résine,

- dégazer le mélange sous vide,

30 - couler le mélange obtenu dans un moule,
et

- le laisser durcir dans le moule.

Les résines vinylesters commercialement disponibles se présentent sous forme de solutions, dont le solvant est un solvant vinylique, et la quantité de solvant présente dans ces résines est généralement
5 suffisante pour que le mélange des différents constituants du matériau soit facile à réaliser et présente une consistance convenable.

Toutefois, il est possible d'ajouter, si
10 nécessaire, un solvant vinylique lors du mélange desdits constituants.

A titre d'exemples de solvants vinyliques susceptibles d'être utilisés, on peut citer le styrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène, le méthylstyrène,
15 l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle ou un dérivé allylique tel que le phtalate de diallyle.

De préférence, on utilise le même solvant que celui de la résine vinylester, et notamment le styrène, ce solvant étant, en effet, le plus
20 fréquemment employé dans la préparation des résines vinylesters.

Les accélérateurs et catalyseurs de polymérisation sont choisis parmi les composés habituellement utilisés pour obtenir la polymérisation
25 des résines vinylesters.

Les accélérateurs peuvent être, en particulier, des sels de cobalt divalents comme le naphtéate ou l'octoate de cobalt, et des amines tertiaires aromatiques telles que la diméthylaniline,
30 la diméthylparatoluidine et la diéthylaniline.

Les catalyseurs peuvent être, en particulier, des peroxydes organiques, par exemple :

- des peroxydes dérivés de cétone comme le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyde d'acétyl-
5 acétone, le peroxyde de méthylisobutylcétone, le peroxyde de cyclohexanone et l'hydroperoxyde de cumène ;

- des peroxydes de diacyl, par exemple le peroxyde de benzoyle éventuellement en combinaison avec
10 des amines tertiaires aromatiques telles que la diméthylaniline, la diéthylaniline et la diméthylparatoluidine ; et

- des peroxydes de dialkyle tels que le peroxyde de dicumyle et le peroxyde de ditertiobutyle.,

15 On peut encore ajouter au mélange un ou plusieurs additifs comme un inhibiteur de polymérisation de la résine, un agent tensio-actif ou un agent anti-retrait.

A titre d'exemples d'inhibiteurs de
20 polymérisation utilisables, on peut citer l'acétylacétone et le tertiobutylcathécol.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre de la manière suivante.

La résine vinylester, le polyamide, la
25 charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons (par exemple, les composés inorganiques hydrogéné et boré) et l'accélérateur de polymérisation sont mélangés, à température ambiante, jusqu'à obtention d'un mélange parfaitement homogène.

Le catalyseur de polymérisation est ajouté et, après homogénéisation, le mélange résultant est soumis à un dégazage sous vide (inférieur à 0,01 MPa).

Idéalement, la viscosité de ce mélange ne doit pas excéder 300 Poises, pour qu'il soit facile à couler dans un moule.

Après dégazage, le mélange est coulé dans le moule souhaité où il durcit, de par la polymérisation de la résine vinylester, et se transforme en un matériau insoluble. Cette polymérisation est de type radicalaire et elle est fortement exothermique. Le temps de durcissement peut varier selon les conditions de coulée (température, taux de catalyseur, d'accélérateur, ...). Ainsi, le temps de gel peut être ajusté en faisant varier les pourcentages de catalyseur et d'accélérateur. Le temps de gel varie de 20 minutes à 2 heures.

Selon l'invention, le moule utilisé pour le durcissement du mélange peut être constitué par un compartiment d'un emballage de transport, d'entreposage et/ou de stockage de produits radioactifs. Cet emballage peut notamment comporter une pluralité de compartiments périphériques dans lesquels est coulé le mélange.

L'invention a encore pour objet un emballage de transport, d'entreposage et/ou de stockage de matières radioactives qui comprend au moins un écran formé du matériau tel que précédemment décrit.

De préférence, cet emballage est destiné à transporter un combustible nucléaire neuf tel qu'un combustible composé d'un oxyde à base de plutonium.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, qui se rapporte à un exemple de réalisation d'un matériau selon l'invention et de démonstration de ses propriétés, et qui est donné à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé.

BREVE DESCRIPTION DU DESSIN

La figure 1 représente l'évolution au cours du temps de la perte de masse (exprimée en pourcentages) d'un matériau selon l'invention lorsque celui-ci est maintenu à 160°C et à 170°C, ainsi que celle observée pour un matériau de référence maintenu à 160°C.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ D'UN MODE DE RÉALISATION DU MATERIAU SELON L'INVENTION

On prépare un mélange comprenant :

- 40% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, d'une résine de type novolaque (Derakane Momentum® D470-300 - DOW CHEMICAL) ;
- 20% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, d'un polyamide 11 (Rilsan® D 80 - ATOFINA) ;
- 38% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, d'un hydrate d'alumine Al_2O_3 (SH 150/01 - PECHINEY) ;

- 2% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, d'un carbure de bore de granulométrie égale comprise entre 45 et 75 μm (WACKER) ; et
- 1% en masse, rapportée à la masse du mélange, d'un accélérateur de polymérisation (NL 49P - AKZO).

On ajoute à ce mélange 1% en masse, rapportée à la masse du mélange, d'un catalyseur de polymérisation (Butanox[®] M50 - AKZO).

On effectue ensuite un dégazage sous vide du mélange pendant 3 minutes, puis on coule ce mélange dans un moule constitué par un compartiment d'emballage servant au transport de combustibles nucléaires.

Le temps de gel est de 25 minutes à 20°C.

On mesure :

- la densité de ce matériau selon la technique classique de pesée dans l'air/pesée dans l'eau,
- ses teneurs en hydrogène et en bore,
- sa température de transition vitreuse (T_g) par analyse enthalpique différentielle (DSC 30 - METTLER), en utilisant une montée en température de 10°C/min,
- son coefficient de dilatation thermique (α) par TMA 40 (METTLER), en utilisant une montée en température de 10°C/min,
- sa chaleur spécifique (C_p) par calorimétrie, pour des températures allant de 40 à 180°C, et
- sa conductivité thermique (λ) pour des températures comprises entre 20 et 170°C.

Les résultats de ces mesures sont présentés dans le Tableau 1.

Ce Tableau 1 présente également, à titre comparatif, la densité, les teneurs en hydrogène et en bore, la température de transition vitreuse (T_g), le coefficient de dilatation thermique (α), la chaleur spécifique (C_p) et la conductivité thermique (λ) d'un matériau dénommé ci-après "matériau de référence" et résultant du durcissement (25 minutes à 20°C) d'un mélange comprenant :

- 32% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, de la résine vinylester de type novolaque Derakane Momentum® 470-300,
- 62% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, de l'hydrate d'alumine SH 150/01, et
- 6% en masse, rapportée à la masse de ce mélange, d'un borate de zinc $Zn_2O_{14,5}H_7B_6$ (Firebrake ZB-BORAX),

auquel ont été ajoutés 0,9% en masse, par rapport à la masse de la résine, de l'accélérateur NL 49P et 1,5% en masse, par rapport à la masse de la résine, du catalyseur Butanox® M50.

TABLEAU 1

Matériaux	Matériau de l'invention	Matériau de référence
Densité	1,43	1,79
Teneur en hydrogène • % massique • [C] atomique (at/cm ³)	6,80 5,47.10 ²²	4,80 5,1.10 ²²
Teneur en bore • % massique • [C] atomique (at/cm ³)	1,45 1,21.10 ²¹	0,89 8,92.10 ²⁰
Tg (°C)	131	130
α (K ⁻¹) • avant Tg • après Tg	131.10 ⁻⁶ ND*	37.10 ⁻⁶ 109.10 ⁻⁶
Cp (J/g.K) • minimale • maximale	1,37 2,15	1,07 1,65
λ (W/m.K) • minimale • maximale	0,47 0,58	0,80 0,85

*ND =, non déterminé

5 Le Tableau 1 montre que le matériau selon l'invention présente une densité nettement inférieure à celle du matériau de référence, qui ne contient pas de polyamide (1,43 versus 1,79).

Il présente, de plus, des teneurs en hydrogène et en bore notablement plus élevées que celles du matériau de référence.

Ainsi, bien que plus léger, ses performances en termes de blindage neutronique et de maintien de la sous-criticité sont supérieures.

On réalise également des essais de vieillissement thermique du matériau selon l'invention en maintenant pendant 5 mois des échantillons de ce matériau mesurant 35x25x95 mm³ dans deux étuves chauffées respectivement à 160°C et 170°C et en suivant la perte de masse de ces échantillons au cours du temps.

Les résultats de ces essais sont donnés sur la figure 1, dont l'axe des ordonnées représente la perte de masse du matériau, exprimée en pourcentages, tandis que l'axe des abscisses représente le temps, exprimé en jours. Est également représentée sur cette figure l'évolution de la perte de masse observée au cours du temps en maintenant des échantillons du matériau de référence, mesurant également 35x25x95 mm³ dans une étuve chauffée à 160°C.

La figure 1 montre que le matériau selon l'invention subit au cours du temps une perte de masse notablement moindre que le matériau de référence et ce, même lorsqu'il est maintenu à une température plus élevée (170°C versus 160°C). Sa stabilité thermique est donc supérieure à celle de ce dernier.

On procède à des essais de comportement au feu en plaçant pendant une demi-heure des blocs du matériau selon l'invention de 240 mm de diamètre sur

60 mm d'épaisseur, soit directement au contact de la flamme d'un chalumeau présentant une température de 800°C, soit au contact d'une tôle d'acier de 1 mm d'épaisseur qui, elle, est mise au contact de la flamme
5 du chalumeau.

Dans les deux cas, l'auto-extinguibilité du matériau selon l'invention est immédiate après enlèvement du chalumeau.

BIBLIOGRAPHIE

5

[1] FR-A-2 546 331

[2] EP-A-0 628 968

[3] GB-A-1 049 890

REVENDICATIONS

1. Matériau de protection neutronique et de maintien de la sous-criticité comprenant une matrice à
5 base d'une résine vinylester, au moins un polyamide et une charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons.

2. Matériau selon la revendication 1, dans
10 lequel le polyamide est un polyamide aliphatique.

3. Matériau selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le polyamide est choisi parmi les polyamides 11, les polyamides 12, les
15 polyamides 6-12 et leurs mélanges.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la résine vinylester est choisie parmi les résines époxyacrylates
20 et époxyméthacrylates de type bisphénol A, les résines époxyacrylates et époxyméthacrylates de type novolaque, les résines époxyacrylates et époxyméthacrylates à base de bisphénol A halogénées et les résines obtenues à partir d'un polyester isophtalique et d'un uréthane.

25 5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la résine vinylester est une résine époxyacrylate ou époxyméthacrylate de type novolaque.

30

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons comprend au moins un composé inorganique hydrogéné et au moins un composé inorganique de bore.

7. Matériau selon la revendication 6, dans lequel le composé inorganique hydrogéné est choisi dans le groupe constitué par les hydrates d'alumine et l'hydroxyde de magnésium.

8. Matériau selon la revendication 6 ou la revendication 7, dans lequel le composé inorganique de bore est choisi dans le groupe constitué par l'acide borique, la colémanite, les borates de zinc, le carbure de bore, le nitrure de bore et l'oxyde de bore.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel le composé inorganique hydrogéné est l'hydrate d'alumine de formule Al_2O_3 .

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel le composé inorganique de bore est le borate de zinc de formule $\text{Zn}_2\text{O}_{14,5}\text{H}_7\text{B}_6$ ou le carbure de bore.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, présentant une concentration atomique en hydrogène est comprise entre environ $4,5 \cdot 10^{22}$ et $6,5 \cdot 10^{22}$ at/cm³.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, présentant une concentration atomique en bore est comprise entre environ 8.10^{20} et 3.10^{21} at/cm³.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la résine vinylester représente de 30 à 45% en masse de la masse totale constituée par cette résine, le polyamide et la charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons.

14. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polyamide représente de 10 à 30% en masse de la masse totale constituée par la résine vinylester, ce polyamide et la charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons.

15. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une densité comprise entre 1,3 et 1,6.

16. Procédé de préparation d'un matériau tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 15, comprenant les étapes suivantes :

- mélanger la résine vinylester, le polyamide, la charge inorganique capable de ralentir et d'absorber les neutrons, avec au moins un accélérateur de polymérisation de la résine,

- ajouter à ce mélange au moins un catalyseur de polymérisation de la résine,

- dégazer le mélange sous vide,

- couler le mélange obtenu dans un moule,

5 et

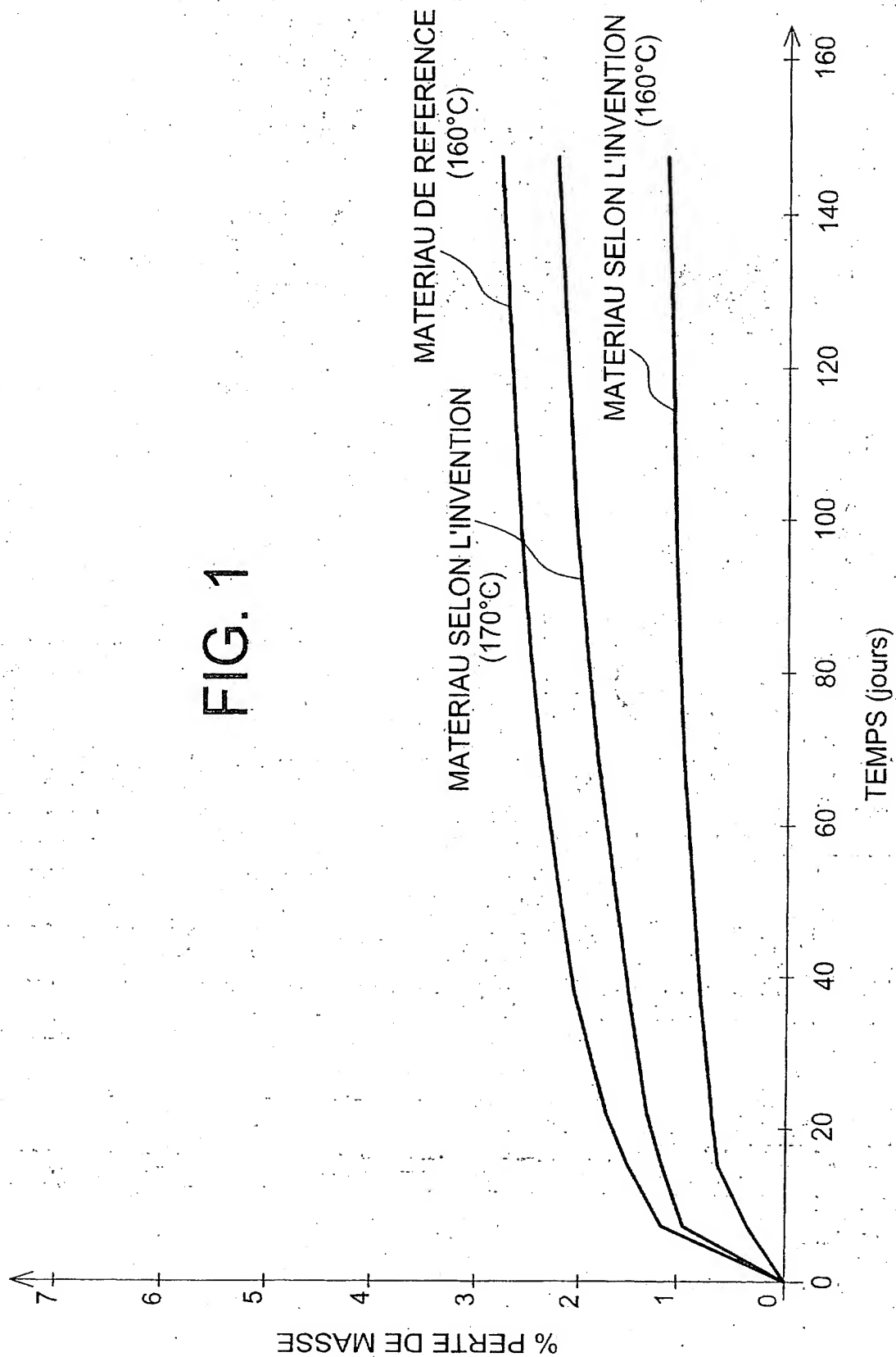
- le laisser durcir dans le moule.

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le moule est constitué par un compartiment d'un
10 emballage de transport, d'entreposage et/ou de stockage de produits radioactifs.

18. Emballage de transport, d'entreposage et/ou de stockage de matières radioactives, comprenant
15 au moins un écran formé du matériau tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 15.

1 / 1

FIG. 1





BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 112 6 W / 770601

INV

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 14193 SL
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0213369
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
MATERIAU DE BLINDAGE NEUTRONIQUE ET DE MAINTIEN DE LA SOUS-CRITICITE, SON PROCEDURE DE PREPARATION ET SES APPLICATIONS		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
S. LENOIR		
c/o BREVATOME		
3, rue du Docteur Lancereaux		
75008 PARIS FRANCE		
422-5/S002		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		ABADIE
Prénoms		Pascale
Adresse	Rue	5, rue Jules Massenet
	Code postal et ville	7 8 3 3 0 FONTENAY LE FLEURY FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		MALANDIN
Prénoms		Eric
Adresse	Rue	La Vallerie
	Code postal et ville	7 6 1 9 0 AUZEBOSC FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		VALIERE
Prénoms		Martine
Adresse	Rue	54, rue Charles Joulleux
	Code postal et ville	9 2 8 0 0 PUTEAUX FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Paris, le 25 octobre 2002		
S. LENOIR		

